

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年10月24日 (24.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/083772 A1

(51) 国際特許分類:  
C08J 7/04, C09D 151/06 //  
(C08L 23/00, C08F 290/12, 291/04)

所内 Hyogo (JP). 前川 昭二 (MAEKAWA,Shoju) [JP/JP];  
〒676-0082 兵庫県 高砂市 曾根町 2900番地 東洋  
化成工業株式会社化成品研究所内 Hyogo (JP). 杉山 茂  
(SUGIYAMA,Shigeru) [JP/JP]; 〒555-0023 大阪府 大阪  
市 西淀川区花川 1-17-13 Osaka (JP). 秋山 真一  
(AKIYAMA,Shin-ichi) [JP/JP]; 〒538-0042 大阪府 大阪  
市 鶴見区今津中 4-3-9 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:  
PCT/JP02/03564

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA,Eiji et al.); 〒  
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜  
TNKビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日:  
2002年4月10日 (10.04.2002)

(25) 国際出願の言語:  
日本語

(26) 国際公開の言語:  
日本語

(81) 指定国(国内): US.

(30) 優先権データ:  
特願2001-112485 2001年4月11日 (11.04.2001) JP

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋化  
成工業株式会社 (TOYO KASEI KOGYO COMPANY  
LIMITED) [JP/JP]; 〒530-0004 大阪府 大阪市 北区堂  
島浜 1丁目 2番 6号 Osaka (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 増田 敬文 (MA-  
SUDA,Takafumi) [JP/JP]; 〒676-0082 兵庫県 高砂市 曾  
根町 2900番地 東洋化成工業株式会社化成品研究

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイド」を参照。

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR POLYOLEFIN RESIN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物およびその製造方法

(57) Abstract: A coating composition for polyolefin resins, characterized by containing a resin obtained by graft-polymerizing at least one member selected among  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acids and acid anhydrides thereof with at least one member selected among polypropylene and propylene  $\alpha$ -olefin copolymers, chlorinating the graft copolymer to give an acid-modified chlorinated polyolefin, incorporating a (meth)acrylic ester having one hydroxyl group into the polyolefin through an ester bond, and then graft-polymerizing a (meth)acrylic acid monomer with the polyolefin; and a process for producing the composition.

(57) 要約:

本発明は、ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選  
ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選  
ばれる少なくとも1種をグラフト共重合した後に塩素化して酸変性塩素化ポリオ  
レフィンとした後、1個の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルをエステ  
ル結合させた後に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して得られ  
る樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物、  
並びに該組成物の製造方法を提供するものである。

WO 02/083772 A1

## 明細書

## ポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物およびその製造方法

技術分野

5 本発明は、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂との密着性に優れたコーティング組成物およびその製造方法に関する。

背景技術

ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は、優れた性質を持ち安価であることから、自動車部品等に多量に使用されている。しかしながら、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性を有する合成樹脂とは異なり、非極性でかつ結晶性のため、塗装や接着が困難であるという問題を有する。

そこで、この問題を解決するために、従来より、ポリオレフィン系樹脂成形品の表面をプラズマ処理やガス炎処理して活性化することにより付着性を改良しているが、この方法は、工程が複雑で多大な設備費や時間的ロスを伴うこと、また成形品の形の複雑さおよび顔料や添加物の影響により、表面処理効果にバラツキを生ずる等の欠点を有している。

このような表面処理（前処理）なしに塗装する方法としては、自動車のポリプロピレンバンパー塗装に見られるようなプライマー組成物を用いる方法が種々提案されている（例えば特公平6-2771号）。

一般に、このようなプライマー組成物としては、ポリオレフィン類を不飽和カルボン酸および／またはその酸無水物で変性して塩素化した塩素化ポリオレフィン系樹脂を主成分としたプライマー組成物を用いている（例えば特公平1-16414号）。また、特公平3-60872号においては、塩素化ポリプロピレンと液状ゴムへのラジカル重合性不飽和物のグラフト重合により、ポリオレフィンと他の極性樹脂との両者に付着するバインダーとしての効果が確認されている。

しかしながら、これら塩素化ポリオレフィン系樹脂組成物は、プライマー組成物や上塗り塗料に含まれるアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系樹脂等

との相溶性が悪く、均一なフィルムを形成するのが困難であった。また、液状ゴムを使用した変性物は、塗膜にタックが生じることがあり、相溶性、溶液安定性を十分に改善することはできなかった。

5

### 発明の開示

本発明の目的は、ポリオレフィン系樹脂に対する密着性に優れ、しかも、極性を有する塗料用樹脂との相溶性や溶液安定性にも優れたコーティング組成物およびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的および特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

10 本発明者らは、種々検討を重ねた結果、酸変性塩素化ポリオレフィンと水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルをエステル結合させて、酸変性塩素化ポリオレフィンに二重結合を導入し、さらに（メタ）アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して得られるアクリル変性塩素化ポリオレフィンにより、相溶性、溶液安定性が改善されることを見出し、本発明を完成するに至った。

15 すなわち、本発明は、下記に示すとおりのポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物およびその製造方法を提供するものである。

1. ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合した後に塩素化して酸変性塩素化ポリオレフィンとした後、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルをエステル結合させた後に、（メタ）アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物。
2. ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に対し、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種を0.1～10重量%グラフト共重合した上記項1に記載の組成物。
3. 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が16～35重量%である上記項1または2に記載の組成物。
4. 酸変性塩素化ポリオレフィンと（メタ）アクリル酸系モノマーの重量比が

50 : 50 ~ 10 : 90 である上記項1~3のいずれかに記載の組成物。

5. (メタ) アクリル酸系モノマーが (メタ) アクリル酸シクロヘキシルを 20 ~ 80 重量% 含むことを特徴とする上記項1~4のいずれかに記載の組成物。

6. ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる  
5 少なくとも 1 種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる  
少なくとも 1 種をグラフト共重合し、次いで塩素化して酸変性塩素化ポリオレフ  
ィンとし、次いで加熱してカルボキシル基部分を酸無水物基とし、この酸無水物  
基と水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルの水酸基をエステル結合させた後に、  
(メタ) アクリル酸系モノマーをグラフト共重合することを特徴とするポリオレ  
10 フィン系樹脂用コーティング組成物の製造方法。

本発明において、「(メタ) アクリル酸」は「アクリル酸またはメタクリル  
酸」を意味し、「(メタ) アクリル酸エステル」は「アクリル酸エステルまたは  
メタクリル酸エステル」を意味し、「(メタ) アクリル酸シクロヘキシル」は  
「アクリル酸シクロヘキシルまたはメタクリル酸シクロヘキシル」を意味する。  
15 本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物を製造するには、まず、  
ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なく  
とも 1 種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なく  
とも 1 種をグラフト共重合して、酸変性ポリオレフィン (A) を得る。

本発明において使用するポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共  
20 重合体は、結晶質、非晶質にかかわらない。プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合  
体は、プロピレンを主体としてこれに  $\alpha$ -オレフィンを共重合したものである。  
 $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-  
オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどを 1 種または 2 種以上用いることができる。  
25 プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体のプロピレン成分と  $\alpha$ -オレフィン  
成分との比率には特に制限はないが、プロピレン成分が 50 モル% 以上あるこ  
とが望ましい。

本発明において、ポリプロピレンまたはプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体  
にグラフト共重合する  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、  
例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらの酸無水物が挙げ

られる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸、無水イタコン酸がより好ましい。グラフト共重合する量は、0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。

ポリプロピレンまたはプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体に $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合する方法としては、溶液法や溶融法などの公知の方法が挙げられる。

溶液法としては、例えば次のようを行う。すなわち、ポリプロピレンまたはプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を、トルエン等の芳香族有機溶媒に100～180℃で溶解させた後、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物を添加し、さらにラジカル発生剤として水素引き抜き効果が高い有機過酸化物を一括または分割で添加して反応させる。この反応液をアセトン等のケトン系有機溶媒に投入して樹脂を取り出し、乾燥し、酸変性ポリオレフィン(A)を得る。

溶融法としては、例えば次のようを行う。すなわち、ポリプロピレンまたはプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を、融点以上に加温溶融した後、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物と、ラジカル発生剤として有機過酸化物を添加して反応させる。反応後、溶融状態で減圧して未反応の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその酸無水物を除去し、酸変性ポリオレフィン(A)を得る。溶融法では、ニーダー、押し出し機などを使用する。

ラジカル発生剤として使用される有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等が挙げられ、反応温度と分解温度によって選定することができる。

次に、上記方法で得られた酸変性ポリオレフィン(A)を塩素化して、酸変性塩素化ポリオレフィン(B)を得る。

この塩素化は、例えば、塩素系溶媒中に酸変性ポリオレフィン(A)を溶解し、ラジカル触媒の存在下または不存在下で、塩素含有率が16～35重量%になるまで塩素ガスを吹き込んで行うことができる。塩素系溶媒としては、例えば、テトラクロロエチレン、テトラクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム等が挙げられる。溶解、反応温度としては、塩素系溶媒中で酸変性ポリオレフィン(A)が溶解する温度以上が望ましい。

なお、ポリプロピレンまたはプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の酸変性で得られた酸変性ポリオレフィン（A）は、酸変性に用いた酸成分が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸である場合には、ジカルボキシル基を有し、酸変性に用いた酸成分が $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸の酸無水物である場合には、酸無水物基を有している。しかしながら、酸無水物基は、空气中や溶媒中の水分を吸収して容易に開環するため、酸変性塩素化ポリオレフィン（B）においては、時間の経過とともにジカルボキシル基に変化していることがよくある。

そこで、酸変性塩素化ポリオレフィン（B）を水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと反応させる前に、酸変性塩素化ポリオレフィン（B）を、例えば、有機溶媒中に溶解または分散する際に加熱脱水して、ジカルボキシル基を酸無水物基に変化させておくのが好ましい。このようにジカルボキシル基を閉環させて酸無水物基にした後に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルを反応させてエステル化し、酸変性塩素化ポリオレフィン（B）に二重結合を導入する。

カルボキシル基と水酸基とのエステル結合は、エステル化触媒を用いれば可能である。しかしながら、エステル化触媒が最終組成物にまで残存し、塗膜性能に影響を与える可能性がある。そこで、水酸基とエステル化し易い酸無水物基を予め形成しておき、この酸無水物基と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルの水酸基をエステル結合させるのが好ましい。

この時の溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコール類等が挙げられ、1種または2種以上の溶媒を混合して使用できる。ただし、酸無水物基を予め形成させるためには加熱が必要であり、沸点が120℃以上の溶媒を用いるか、加圧が可能な容器で加圧しながら加熱するのが好ましい。この加熱の条件としては、加熱温度10～135℃程度が好ましく、加熱時間30分～2時間程度が好ましい。

エステル結合させる際に用いる水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ポリプロピレングリコール、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ポリプロピレングリコ

ール等の1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。2個以上の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルを用いると、エステル結合させる段階で架橋が始まり、ゲル化が進んでしまうため、好ましくない。

次に、上記のようにエステル化によって二重結合が導入された酸変性塩素化ポリオレフィンに、（メタ）アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して、アクリル変性塩素化ポリオレフィン（C）を得る。

このグラフト共重合の方法は、二重結合が導入された酸変性塩素化ポリオレフィンを融点以上に加熱させて重合させる方法、または有機溶媒に溶解させて反応させる重合のいずれでもよく、前述の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合させる反応の場合と同様の方法および装置で行うことができる。

このグラフト共重合においては、酸変性塩素化ポリオレフィンと（メタ）アクリル酸系モノマーの重量比が50：50～10：90となるようにするのが好ましい。すなわち、（メタ）アクリル酸系モノマーを50～90重量%グラフト共重合するのが好ましい。（メタ）アクリル酸系モノマーが50重量%未満では、ポリウレタン系塗料樹脂、ポリエステル系塗料樹脂等の各種極性塗料樹脂に対する相溶性が低下する傾向があり、90重量%を超えると、相溶化剤として他の塩素化ポリオレフィンとの相溶性が低下する傾向がある。

グラフト共重合は、例えば、酸変性塩素化ポリオレフィンに1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルをエステル結合させて二重結合を導入した後に、反応液の温度を維持し、（メタ）アクリル酸系モノマーとラジカル発生剤の混合物を、二重結合が導入された酸変性塩素化ポリオレフィン溶液中に滴下させて行うことができる。

グラフト共重合させる（メタ）アクリル酸系モノマーとしては、（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸シクロ

ヘキシル、アクリル酸ポリプロピレングリコール、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ポリプロピレングリコール等が挙げられる。

なお、グラフト共重合させる(メタ)アクリル酸系モノマーの中に、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルが20~80重量%含まれているのが、目的組成物の溶液安定性の点から好ましい。(メタ)アクリル酸シクロヘキシルが20重量%未満だと、目的組成物の溶液安定性が悪くなり2層分離する傾向がある。一方、80重量%を超えると、ポリウレタン塗料等との相溶性が悪くなり塗膜性能が乏しくなる傾向がある。

ラジカル発生剤としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2,2-アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物を使用できる。

本発明の組成物は、顔料を添加し、混練りして使用することができる。顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、タルク、亜鉛華、アルミペースト等の無機系顔料や、アゾ系等の有機系顔料が使用できる。また、得られる樹脂組成物溶液は、実用濃度において均一な溶液であり、これをフィルム等にキャストしたコーティング膜は、均一で透明である。このため、ワンコート塗料として用いても、塗膜光沢性が良好な塗膜が得られる。

本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物は、溶液安定性に優れ、従来の塩素化ポリオレフィンと同様にポリオレフィン系樹脂に対する密着性に優れているほか、極性を有する塗料用樹脂にも相溶するかまたは良好に密着する。すなわち、本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物は、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂の表面を塗装する場合に用いられるプライマー用樹脂および上塗り塗料用樹脂との相溶性が高く、ポリオレフィン系樹脂との密着性に優れている。

また、本発明のポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物は、有機溶媒に対

する溶解性も向上しており、塗料中の樹脂分を高めることができるので、ハイソリッド塗料への展開が可能である。

#### 発明を実施するための最良の形態

5 次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### 製造例 1

アイソタクチックポリプロピレン ( $M_w$ =約45000) 50.0 g、無水マレイン酸（日本油脂株式会社製）3.5 g、ジクミルパーオキサイド（日本油脂株式会社製）1.0 g およびトルエン 75.0 g を、攪拌機を取り付けたオートクレーブ中に投入し、密閉後に窒素置換を5分間行った後、加熱攪拌しながら140°Cで5時間反応を行った。反応終了後に、反応液を大量のメチルエチルケトンに投入し、樹脂を析出させた。この酸変性ポリオレフィンを取り出し、さらにメチルエチルケトンで数回洗浄した後に乾燥し、酸変性ポリオレフィン ( $M_w$ =40000、酸付加量2重量%)を得た。この樹脂 50.0 g とテトラクロロエチレン 450.0 g を、冷却管、温度計および攪拌装置を取り付けた四つ口フラスコに仕込み、昇温、攪拌、溶解した。110°Cで酸変性ポリオレフィンが溶解したことを確認した後、ジ-*t*-ブチルパーオキサイドを 0.5 g 投入し、塩素ガスを 31.3 g 吹き込み、テトラクロロエチレンを留去後、キシレンで溶媒を置換して酸変性塩素化ポリオレフィン（塩素含有率 22.1 重量%、酸付加量 1.4 重量%）を得た。

##### 製造例 2

アイソタクチックポリプロピレンの代わりに結晶質プロピレン-エチレン共重合体 ( $M_w$ =400000、エチレン含有量7モル%) を用いる以外は製造例 1 と同様にして、無水マレイン酸のグラフト共重合と塩素化を行い、酸変性塩素化ポリオレフィン ( $M_w$ =100000、塩素含有率 21.2 重量%、酸付加量 1.6 重量%)を得た。

##### 製造例 3

アイソタクチックポリプロピレンの代わりに非晶質プロピレン-ブテン共重

合体 ( $M_w = 40000$ 、ブテン含有量 30 モル%) を用いる以外は製造例 1 と同様にして、無水マレイン酸のグラフト共重合と塩素化を行い、酸変性塩素化ポリオレフィン ( $M_w = 35000$ 、塩素含有率 16.5 重量%、酸付加量 2.0 重量%) を得た。

#### 5 実施例 1

攪拌機、冷却管、温度計および滴下ロートを取り付けた四つ口フラスコ中で、  
製造例 1 で得られた酸変性塩素化ポリオレフィン 15 重量部をキシレン 45 重量  
部に溶解し、120℃で 1 時間加熱した。その中に、アクリル酸 2-ヒドロキシ  
エチル 2 重量部を添加し、エステル結合し易いように攪拌を続けた。その後、メ  
10 タクリル酸シクロヘキシル 30 重量部、メタクリル酸メチル 30 重量部、メタク  
リル酸ラウリル 20 重量部、メタクリル酸 3 重量部、キシレン 105 重量部およ  
び t-ブチルバーオキシー-2-エチルヘキサノエート 1.7 重量部を十分に混合  
した溶液を、3 時間かけて滴下した。十分な攪拌を行いながら、反応を 5 時間継  
続した後、冷却した。

15 得られた樹脂溶液の濃度は 40 重量% で、23℃での溶液粘度は 1200 mPa · s であった。樹脂の重量平均分子量は 40000 であった。

#### 実施例 2

製造例 1 で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンの代わりに製造例 2 で得られ  
た酸変性塩素化ポリオレフィンを用いる以外は実施例 1 と同様にして、エステル  
20 化とグラフト共重合を行い、樹脂溶液を得た。

#### 実施例 3

製造例 1 で得られた酸変性塩素化ポリオレフィンの代わりに製造例 3 で得られ  
た酸変性塩素化ポリオレフィンを用いる以外は実施例 1 と同様にして、エステル  
化とグラフト共重合を行い、樹脂溶液を得た。

#### 25 実施例 4

水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとしてアクリル酸 2-ヒドロキシエチ  
ルの代わりにメタクリル酸ポリプロピレングリコールを用いる以外は実施例 1 と  
同様にして、エステル化とグラフト共重合を行い、樹脂溶液を得た。

#### 比較例 1

アクリル酸 2 - ヒドロキシエチルを予め添加せずに、グラフト共重合する際に他の（メタ）アクリル酸系モノマーと混合して滴下した以外は実施例 1 と同様にして、樹脂溶液を得た。

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 で得られた樹脂溶液について、フィルム透明性、  
 5 溶液安定性およびアクリル樹脂との相溶性の評価を、以下の方法で行った。結果を表 1 に示す。

#### 評価方法

フィルム透明性：樹脂溶液を 50 μm のアプリケーターでガラス板に塗布し、80 ℃ で 30 分間乾燥したフィルムの透明性を確認した。  
 10 溶液安定性：室温で 1 ヶ月放置した時の溶液状態を確認した。  
 アクリル樹脂との相溶性：アクリルポリオール（大日本インキ社製、アクリデイック A800）と樹脂比率 1 : 1 でブレンドし、溶液を 50 μm のアプリケーターでガラス板に塗布し、80 ℃ で 30 分間乾燥したフィルムの透明性を確認した。

15

表 1

20

25

|             | 実施例  |      |      |      | 比較例 |
|-------------|------|------|------|------|-----|
|             | 1    | 2    | 3    | 4    | 1   |
| 製造例 1 の樹脂   | 15   | -    | -    | 15   | 15  |
| 製造例 2 の樹脂   | -    | 15   | -    | -    | -   |
| 製造例 3 の樹脂   | -    | -    | 15   | -    | -   |
| エステル化反応     | 有り   | 有り   | 有り   | 有り   | 無し  |
| HEA         | 2    | 2    | 2    | -    | 2   |
| PGMA        | -    | -    | -    | 2    | -   |
| CHMA        | 30   | 30   | 30   | 30   | 30  |
| MMA         | 30   | 30   | 30   | 30   | 30  |
| LMA         | 20   | 20   | 20   | 20   | 20  |
| MAA         | 3    | 3    | 3    | 3    | 3   |
| フィルム透明性     | 透明   | 透明   | 透明   | 透明   | 分離  |
| 溶液安定性       | 分離無し | 分離無し | 分離無し | 分離無し | 分離  |
| アクリル樹脂との相溶性 | 相溶   | 相溶   | 相溶   | 相溶   | -   |

表 1 中の略号の意味は次の通りである。HEA : アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、PGMA : メタクリル酸ポリプロピレングリコール、CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル、MMA : メタクリル酸メチル、LMA : メタクリル酸ラウ

リル、MAA：メタクリル酸。

#### 実施例 5

実施例 1 で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン溶液にキシレンを加えて、樹脂分 20 重量% のキシレン溶液を調製し、これに酸化チタンを 2 重量% 添  
5 加し、ホモジナイザーで十分攪拌、分散してプライマーを作製した。これをポリプロピレン基材にスプレー塗装した。その上に、シルバーベース塗料を塗布し、さらにその上に 2 液型ウレタンクリア一塗料を塗布し、100 ℃で 30 分焼付けし、室温で 4 日間放置して、塗装片（3c1b）を得た。

#### 比較例 2

10 実施例 1 で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン溶液の代わりに比較例 1 で得られた樹脂溶液を用いた以外は実施例 5 と同様にして、塗装片（3c1b）を得た。

#### 実施例 6

実施例 1 で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン溶液とアクリルポリオ  
15 ル溶液（バイエル社製、デスマフェン A 365）を樹脂比率 1 : 1 で混合し、これに酸化チタンを 2 重量% 添加し、ホモジナイザーで十分攪拌、分散した後に、  
ポリイソシアネート（バイエル社製、デスマジュール N 3390）を添加し、十分攪拌してワンコート塗料を得た。これをポリプロピレン基材にスプレー塗装した。  
20 80 ℃で 30 分焼付けし、室温で 4 日間放置して、塗装片（1c1b）を得た。

#### 比較例 3

実施例 1 で得られたアクリル変性塩素化ポリオレフィン溶液の代わりに比較例 1 で得られた樹脂溶液を用いた以外は実施例 6 と同様にして、塗装片（1c1b）を得た。

25 実施例 5、6 および比較例 2、3 で得られた塗装片について、密着性の評価を以下の方法で行った。結果を表 2 に示す。

#### 評価方法

カッターを用いて、塗装表面に 2 mm 間隔で 25 マスの碁盤目の切れ目を入れ、ニチバンテープで 180° 方向に剥離した。

表2

|                      | 実施例 5 | 比較例 2      | 実施例 6 | 比較例 3 |
|----------------------|-------|------------|-------|-------|
| アクリル変性塩素化ポリ<br>オレフィン | 実施例 1 | 比較例 1      | 実施例 1 | 比較例 1 |
| 3c1b塗装片の層間密着<br>性    | 剥離無し  | 層間剥離<br>有り | —     | —     |
| 1c1b塗装片の密着性          | —     | —          | 剥離無し  | 剥離有り  |

表2中の略号の意味は次の通りである。3c1b：プライマー／ベースコート／トップコートを塗装した後に1回で焼き付けする方法。1c1b：塗料を塗装した後に1回で焼き付けする方法。

## 請求の範囲

1. ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合した後に塩素化して酸変性塩素化ポリオレフィンとした後、1個の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルをエステル結合させた後に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共重合して得られる樹脂を含有することを特徴とするポリオレフィン系樹脂用コーティング組成物。
- 10 2. ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に対し、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種を0.1~10重量%グラフト共重合した請求項1に記載の組成物。
- 15 3. 酸変性塩素化ポリオレフィンの塩素含有率が16~35重量%である請求項1または2に記載の組成物。
4. 酸変性塩素化ポリオレフィンと(メタ)アクリル酸系モノマーの重量比が50:50~10:90である請求項1~3のいずれかに記載の組成物。

20

5. (メタ)アクリル酸系モノマーが(メタ)アクリル酸シクロヘキシルを20~80重量%含むことを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の組成物。
- 25 6. ポリプロピレンおよびプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体から選ばれる少なくとも1種に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸およびその酸無水物から選ばれる少なくとも1種をグラフト共重合し、次いで塩素化して酸変性塩素化ポリオレフィンとし、次いで加熱してカルボキシル基部分を酸無水物基とし、この酸無水物基と水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルの水酸基をエステル結合させた後に、(メタ)アクリル酸系モノマーをグラフト共重合することを特徴とするポリオレ

14

フイン系樹脂用コーティング組成物の製造方法。

5

10

15

20

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03564

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08J7/04, C09D151/06 //C08L23:00, C08F290/12, C08F291/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C09D151/00-151/10, C08F290/00-291/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

STN(CAS ONLINE), DIALOG(WPI/L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 8-59757 A (Kansai Paint Co., Ltd.),<br>05 March, 1996 (05.03.96),<br>Claims; Par. Nos. [0012] to [0020]<br>(Family: none)             | 1-4, 6<br>5           |
| Y         | JP 11-189742 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.),<br>13 July, 1999 (13.07.99),<br>Claims; Par. Nos. [0045] to [0047]<br>(Family: none) | 1-6                   |
| A         | JP 4-4272 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.),<br>08 January, 1992 (08.01.92),<br>Claims<br>(Family: none)                                 | 1-6                   |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|   |  |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>14 June, 2002 (14.06.02) | Date of mailing of the international search report<br>02 July, 2002 (02.07.02) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                        | Authorized officer   |
| Facsimile No.   | Telephone No.  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03564

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP 5-9428 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.),<br>19 January, 1993 (19.01.93),<br>Claims<br>(Family: none)                      | 1-6                   |
| A         | JP 2000-7979 A (Nippon Paper Industries Co.,<br>Ltd.),<br>11 January, 2000 (11.01.00),<br>Claims<br>(Family: none)                | 1-6                   |
| A         | JP 9-143422 A (Nippon Paper Industries Co.,<br>Ltd.),<br>03 June, 1997 (03.06.97)<br>Claims<br>(Family: none)                     | 1-6                   |
| A         | JP 61-200112 A (Mitsubishi Petrochemical Fain<br>Kabushiki Kaisha),<br>04 September, 1986 (04.09.86),<br>Claims<br>(Family: none) | 1-6                   |
| A         | JP 2-124986 A (Sanyo-Kokusaku Pulp Co., Ltd.),<br>14 May, 1990 (14.05.90),<br>Claims<br>(Family: none)                            | 1-6                   |

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' C08J 7/04, C09D 151/06 //C08L 23:00, C08F 290/12,  
C08F 291/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl' C09D 151/00-151/10, C08F 290/00-291/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

STN (CAS ONLINE)  
DIALOG (WPI/L)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                       | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | J P 8-59757 A (関西ペイント株式会社) 1996.<br>03. 05, 特許請求の範囲, 第12-20段落 (ファミリー無し) | 1-4, 6           |
| Y               | J P 11-189742 A (日本製紙株式会社) 1999.<br>07. 13, 特許請求の範囲, 第45-47段落 (ファミリー無し) | 1-6              |
| A               | J P 4-4272 A (山陽国策バルプ株式会社) 1992.<br>01. 08, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)           | 1-6              |

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 02

国際調査報告の発送日

02.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

寺坂 真貴子



4 J

9457

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C(続き) 関連すると認められる文献 |   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|--------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*    | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                           |                  |
| A                  | JP 5-9428 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1993.01.19, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)  | 1-6              |
| A                  | JP 2000-7979 A (日本製紙株式会社) 2000.01.11, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)     | 1-6              |
| A                  | JP 9-143422 A (日本製紙株式会社) 1997.06.03, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)      | 1-6              |
| A                  | JP 61-200112 A (三菱油化ファイン株式会社) 1986.09.04, 特許請求の範囲 (ファミリー無し) | 1-6              |
| A                  | JP 2-124986 A (山陽国策パルプ株式会社) 1990.05.14, 特許請求の範囲 (ファミリー無し)   | 1-6              |